

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

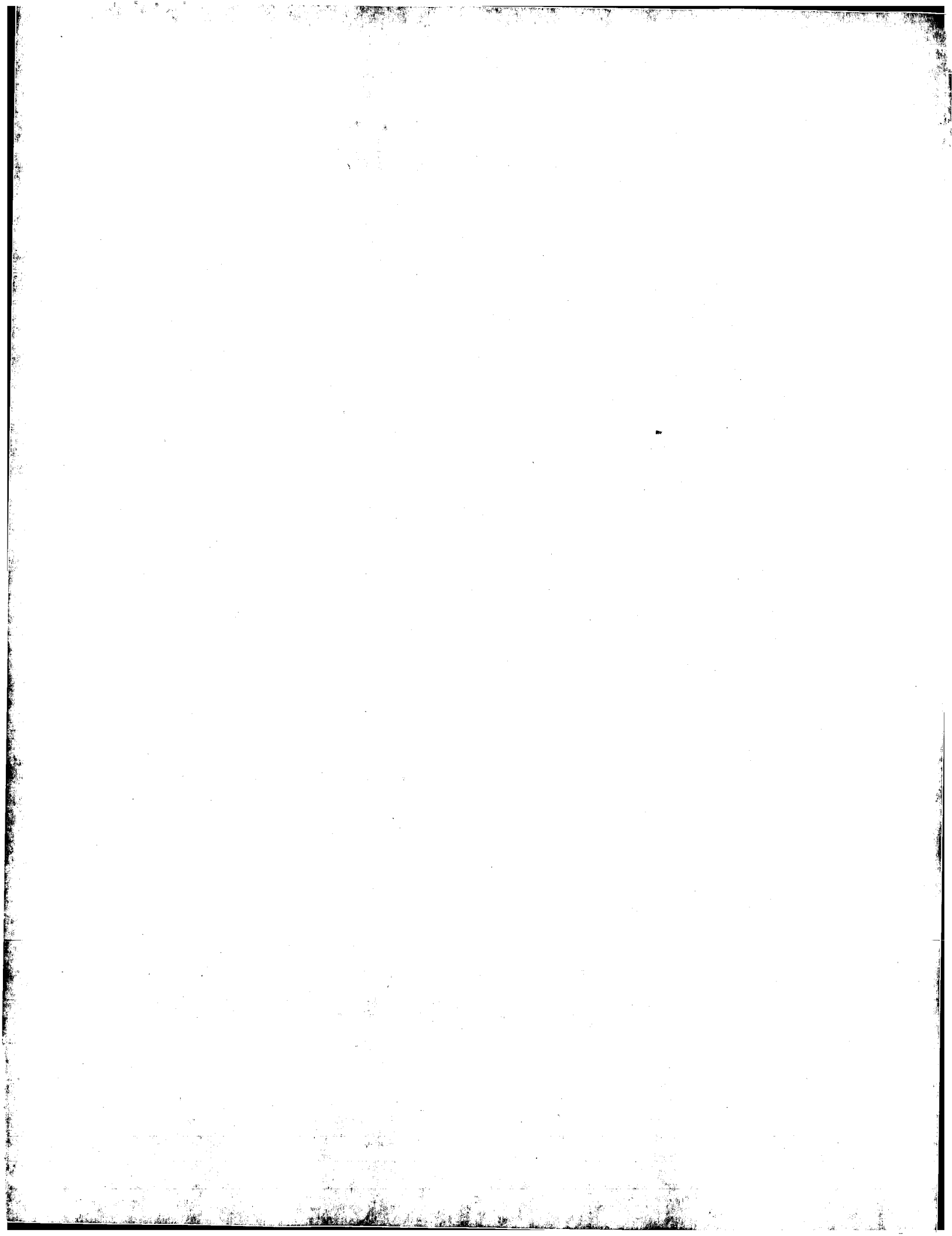
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12)

Offenlegungsschrift

(10)

DE 101 15 210 A 1

(51)

Int. Cl. 7:
H 01 M 4/62

(21) Aktenzeichen: 101 15 210.8
(22) Anmeldetag: 14. 2. 2001
(43) Offenlegungstag: 12. 9. 2002

DE 101 15 210 A 1

(71) Anmelder:
Dilo Trading AG, Zug, CH

(74) Vertreter:
Seckel, U., Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06556 Artern

(72) Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Kruger, Franz Josef, Dr., 65817 Eppstein, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE 199 48 548 A1
DE 199 25 683 A1
DE 199 16 043 A1
DE 198 43 131 A1
DE 195 27 741 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Elektrisch leitfähige Haftvermittler für Elektroden

(57) Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige Haftvermittler für Elektroden, vorrangig für Lithium-Ionen Batterien. Bekannte Haftvermittler zeigen bei der Haftung von aktiven Anodenmassen auf Basis von interkalationsfähigen Kohlenstoffen bzw. von aktiven Kathodenmassen auf Basis von Übergangsmetalloxiden mit interkaliertem Li bei der Haftung auf Kupfer- bzw. Aluminium-Stromkollektoren gravierende Nachteile.

Der Haftvermittler bewirkt generell die Haftung der oben genannten Materialien untereinander (intra Effekt) wie auf die Haftung auf dem Stromkollektor (extra Effekt).

Die Haftung bzw. die Bindung der Übergangsmetalloxide bzw. der Kohlenstoffe soll folgende Bedingungen erfüllen:

1. eine Haftung auf dem Stromkollektor, die auch über längere Zyklierungen > 200 Zyklen stabil ist, d. h. keine Ablösung zeigt und

2. so stabil ist, daß auch mechanische Belastungen wie Knicken oder Preßdruck nicht zu Rissen, Ablösungen oder Verschiebungen vom Stromkollektor führen.

Der Haftvermittler ist ein Polymer, das gegenüber den Prozessen und Ionenaustauschreaktion im Batteriesystem völlig indifferent ist und die Forderungen nach "intra bzw. extra Effekt" erfüllt und elektrisch leitfähig ist.

Bevorzugt sind Polyisobutene als Homopolymerisate und/oder das Isopren Copolymerisat (Butylkautschuk).

Die Molmassen der erfindungsgemäßen Polymere liegen zwischen 20000 bis 2000000, vorzugsweise zwischen 50000 und 300000. Die Einsatzmenge liegt bei 2 bis 25 Gew.-%; vorzugsweise ...

für Trademark

DE 101 15 210 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige Haftvermittler für Elektroden in Lithium-Batterien inklusive für Lithium-Polymer-Batterien.

5 [0002] Bei der Herstellung von Lithium-Batterien besteht das Problem in der Herstellung der leistungsbestimmenden Elektroden sowohl der Anode wie auch der Kathode. Bei den Elektroden handelt es sich um elektrisch leitfähige Materialien auf Basis von elektrisch leitfähigen Polymeren und/oder metallischen Werkstoffen als Ableiter oder Stromkollektoren, die mit der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse beaufschlagt sind.

[0003] Der Haftvermittler soll die Haftung der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse auf den jeweiligen Stromkollektoren garantieren, d. h. ein Ablösen während der Batterieherstellung und auch während des Batterie-Betriebes d. h. dem Zyklisieren (Beladen/Entladen) mit mehr als 500 Zyklen darf nicht erfolgen.

[0004] Zur Lösung des Problems wurden Elektrodas oder auch Metalloxide (SnO_2 , In oxid) US Pat. 5616437, ferner Polymerbinder auf Basis von Polyacrylsäure (US Pat. 5441830, US Pat. 5464707, US Pat. 5824120) gegebenenfalls mit leitfähigen Zusätzen (US Pat. 5463179) vorgeschlagen. Auch die Verwendung von elektrisch leitfähigen Kunststofffolien ist in den oben angegebenen US-Patenten offenbart.

15 [0005] Das Verwenden von Haftvermittlern auf Basis von Polyolefinen, Polyvinylethern, Polystyrol oder Kautschuken auf Basis von SBR (Styrol-Butadien-Rubber) ist Gegenstand der US Patente 5542163 und US Pat. 5798190, im allgemeinen wird das Vorliegen von Carboxylgruppen oder funktionellen (durch Copolymerisation mit Acrylsäure oder Vinylacetat) als vorteilhaft beschrieben.

20 [0006] Alle bisher beschriebenen Haftvermittler zeigen jedoch bei der Haftung von aktiven Anodenmassen auf Basis von interkalationsfähigen Kohlenstoffen bzw. von aktiven Kathodenmassen auf Basis von Übergangsmetalloxiden mit interkaliertem Li bei der Haftung auf Kupfer- bzw. Aluminium-Stromkollektoren gravierende Nachteile.

[0007] Die Haftung ist entweder gar nicht gegeben oder aber so unzureichend, daß beim Entlade/Belade-Prozeß der Batterie schon nach wenigen Zyklen deutliches Versagensverhalten auftritt und das System nicht marktauglich ist.

25 [0008] Das Problem wurde dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß Haftvermittler ohne funktionelle Gruppen auf Basis von Polyisobuten – Homo- und/oder Copolymeren verwendet werden.

[0009] Die Polymere sind spezielle Homo- oder Copolymere, die durch kationische Polymerisation hergestellt werden.

30 [0010] Die Herstellung und die Besonderheiten dieser Polymeren werden in der Lit. (H. G. Elias, Makromoleküle, Bd. 2, S. 138 Hüthig u. Wepf Verlag, Basel) bzw. in den Beispielen erläutert. Die erfindungsgemäßen Haftvermittler werden mit den aktiven Kontaktmassen vermischt und auf die Stromkollektoren aufgebracht. Details werden aus den Beispielen ersichtlich.

[0011] Die Stromkollektoren können vorzugsweise in Form von Folien, Fasern, Vliesen, Netze, glatt, rauh oder perforiert vorliegen.

[0012] Sie bestehen:

- 35 a) aus elektrisch leitfähigen Polymeren, z. B. Polypyrrol, Polyanilin, Polythiopen oder ähnlichem bzw.
b) aus gefüllten Kunststoffen und sind durch das Füllgut: Ruß, Graphit, Metallpulver, Whiskern ebenfalls elektrisch leitfähig und
c) aus Metallen, Silber, Kupfer, Zinn, Aluminium, Titan, Chrom, Nickel

40 [0013] wobei die Metalle auch als Überzug auf Kunststofffolien oder anderen Werkstoffen vorliegen können.

[0014] Die aktiven Anoden- bzw. Kathodenmassen mit den Stromkollektoren, auf die sie aufgebracht werden, bilden die Elektroden. Als aktive Masse für die Kathode kommen Übergangsmetalloxide wie Co^{III} oxid, Ni^{II} oxid, Mn^{IV} oxid, Wolframate, Molybdate, Titanate, Ferrate sowie Chromate jeweils in der Li-enthaltenen Form, z. B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 u. ä. – und als aktive Massen für die Anode kommen Graphite, Kohlenstoffe, Ruße, Fasern – jeweils in ihrer interkalationsfähigen Form in Frage.

45 [0015] Eine weitere wichtige Komponente der Anoden- bzw. Kathodenmasse ist der Haftvermittler. Der Haftvermittler bewirkt generell die Haftung der oben genannten Materialien untereinander (intra Effekt) wie auch die Haftung auf dem Stromkollektor (extra Effekt). Die Haftung bzw. die Bindung der Übergangsmetalloxide bzw. der Kohlenstoffe soll folgende Bindungen erfüllen:

- 50 1. eine Haftung auf dem Stromkollektor, die auch über längere Zyklisierungen > 200 Zyklen stabil ist, d. h. keine Ablösung zeigt und
2. so stabil ist, daß auch mechanische Belastungen wie Knicken oder Preßdruck nicht zu Rissen, Ablösungen oder Verschiebungen vom Stromkollektor führen.

[0016] Der Haftvermittler ist ein Polymer, das gegenüber den Prozessen und Ionenaustauschreaktion im Batteriesystem völlig indifferent ist und die Forderungen nach "intra bzw. extra Effekt" erfüllt.

60 [0017] Hier kommen Polyolefine wie: Polyisobutene, EPDM – Kautschuke sowie Styrol-Butadien. (Isopren) – Polymere in Frage.

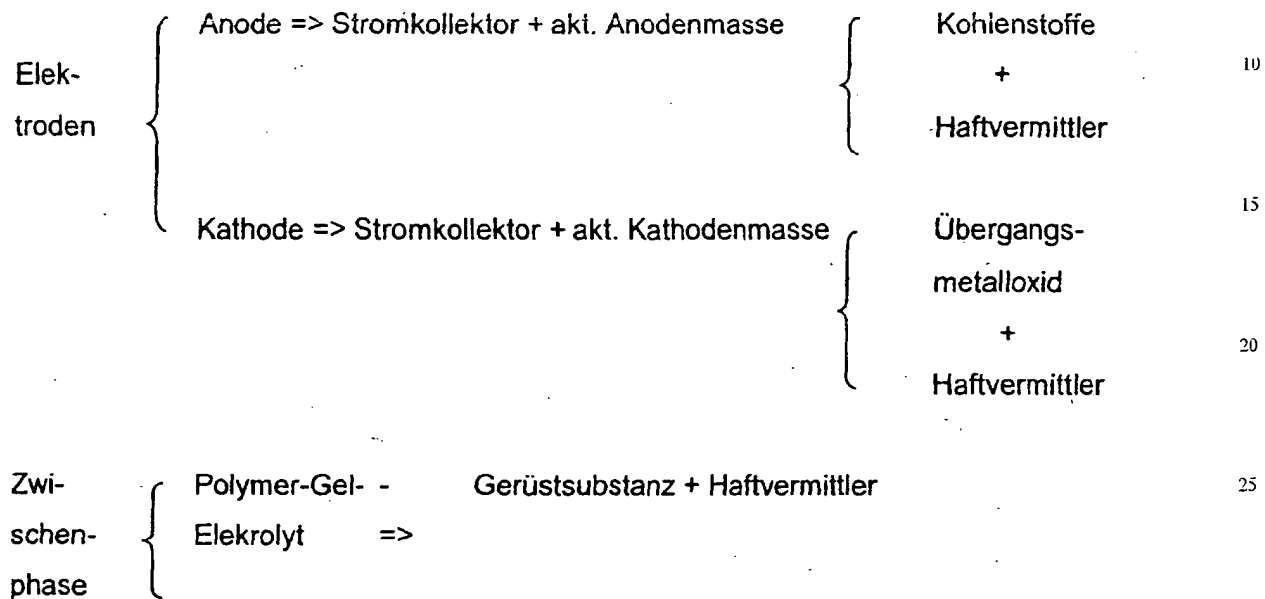
[0018] Bevorzugt sind Polyisobutene als Homopolymerisate und/oder das Isopren Copolymerisat (Butylkautschuk).

[0019] Die Molmassen der erfindungsgemäßen Polymeren liegen zwischen 20 000 bis 2 000 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 300 000. Die Einsatzmenge liegt bei 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise bei 3,5 bis 15 Gew.-%.

- 65 3. Neben den unter 1. und 2. aufgeführten Forderungen muß auch die elektrische Leitfähigkeit – die Voraussetzung für die Wirksamkeit des Systems – erfüllt werden. Der Anteil des Haftvermittlers in der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse sollte 25% bezogen auf die Festmasse nicht überschreiten. Er liegt vorzugsweise bei 5–15 Ma (Masseanteil).

[0020] Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit können noch elektrisch leitfähige Füllstoffe wie Leitfähigkeitsruß, Graphit, Polypyrrol, Polyanilin od. ä. Materialien in Mengen bis zu 50 Ma, bezogen auf den Haftvermittler, zuge-mischt werden.

[0021] Im folgenden Schema wird das Komponentenprofil für Li-Polymer-Batterien wiedergegeben. Bei Lithium-Polymer-Batterien ist statt des Separators ein Polymer-Gel-Elektrolyt die Phase zwischen den jeweiligen Elektroden (Schema).



[0022] Gerüstsubstanz: Diese dient zur Strukturverbesserung des Polymer-Gel-Elektrolyten; sie kann mit dem Haftvermittler identisch sein und wird in Mengen (Ma) bis zu 25 Ma bezogen auf den Polymer-Gel-Elektrolyten eingesetzt.

[0023] Zum Aufbau einer wirksamen Li-Batterie (Li-Polymer-Batterie) sind zusätzlich Leitsalzlösungen erforderlich.

[0024] Die Leitsalzlösungen bestehen aus dem Lösungsmittel mit dem darin gelösten Leitsalz. Als Lösungsmittel sind aprotische Lösungsmittel, sowie niedermolekulare Polyether, Polyvinylpyrrolidone u. ä. Materialien geeignet.

[0025] Als Leitsalze kommen Li-Salze wie LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 lithierte Borate oder Derivate (Oxalatoborate) in Frage.

[0026] Die Konzentration der Leitsalze im Lösungsmittel beträgt 0,5–2,5 Mol, vorzugsweise 0,8–2 Mol.

[0027] Erfindungsgemäße Einzelheiten werden in den Beispielen mitgeteilt. Die angegebenen Mengen sind Gewichtsprozent %, bzw. Massanteile (Ma). Leitfähigkeitswerte werden als S/cm, gemessen nach der Zweipunkt- und/oder Vierpunktmethode, angegeben.

Beispiel 1

[0028] Herstellung einer Kathode mit dem erfindungsgemäßen Haftvermittler: 70 Gew.-% LiMn_2O_4 werden mit 2,5 Gew.-% Hochleitfähigkeitsruß Super P und 4,5 Gew.-% Graphit BSP versetzt und durchgemischt 5 Min bei 100 V/Min, dann wird eine 15 Gew.-% Leitsalzlösung von LiBF_4 (95 M) 2M in N-Methylpyrrolidon (NMP) zugefügt zu der Pulvermischung gegeben und anschließend mit 9,5 Gew.-% OppanolB 50 SF® dem erfindungsgemäßen Haftvermittler 30 Min bei 170°C knetet und anschließend auf eine Cu-Folie aufgepreßt, wobei die aufgetragene Kathodenmasse 30 µm beträgt.

[0029] Die aufgetragene Masse zeigt beim scharfen Falzen und Knicken keinen Bruch; die elektrische Leitfähigkeit beträgt $0,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm und beim Klebetest mit Tesafilm ist keine Haftung der aufgetragenen Masse auf dem Testfilm zu beobachten.

Beispiel 2

[0030] Wird wie oben beschrieben gearbeitet, jedoch 9,5 Gew.-% OppanolB 150 G® eingesetzt, so wird eine elektrische Leitfähigkeit von $0,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm für die Kathodenmasse erreicht und nach dem Auftragen auf den Stromkollektor (Cu-Folie) ebenfalls kein mechan. Ablösen beobachtet.

Beispiel 3

[0031] Herstellung einer Anode mit dem erfindungsgemäßen Haftvermittlern: 75 Gew.-% Graphit MCMB® (Osaka-Gas) werden mit 20 Gew.-% der im Beispiel 1 genannten Leitsalzlösung sowie 5 Gew.-% Luviskol® K30 versetzt und gemischt, wobei ebenfalls 8 Gew.-% OppanolB 150 G® verwendet werden.

[0032] Die erhaltene Masse hat eine elektrische Leitfähigkeit von $0,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Nach dem Auftragen auf eine Alu-Folie zu einer Schicht mit 30 µm Dicke wird durch Knicken und Falzen sowie durch den Tesa-Film-Test kein mechanisches Ablösen beobachtet.

Vergleichsversuch 1

[0033] Wird wie im Beispiel 1 und Beispiel 4 beschrieben gearbeitet und statt des erfindungsgemäßen Haftvermittlers OppanolB® ein konventioneller Haftvermittler z. B. Plexigum 286 eingesetzt und die erhaltene Masse wie oben beschrieben auf Cu- bzw. Alufolie aufgebracht, so wird ein Laminat erhalten, das beim Falzen aufbricht und sich beim Tesa-Film-Test vom Kollektor ablöst.

Vergleichsversuch 2

[0034] Wird wie im Vergleichsversuch 1 beschrieben gearbeitet, und statt des konventionellen Haftvermittlers Plexigum ein anderer konventioneller Haftvermittler z. B. Plexidon 727 verwendet, so werden unter vergleichbaren Prüfbedingungen ebenfalls nicht ausreichende Haftungen der aktiven Massen auf den jeweiligen Stromkollektoren beobachtet.

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähige Haftvermittler für Elektroden **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden in Lithium-Batterien bzw. in Lithium-Polymer-Batterien verwendet werden.
2. Anspruch entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden einen Mehrschichtaufbau aufweisen.
3. Anspruch entsprechend Anspruch 1, 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mehrschichtaufbau aus einem Stromkollektor und der aufgetragenen aktiven Elektrodenmasse besteht.
4. Anspruch entsprechend Anspruch 1, 2, 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Elektrodenmasse einen Haftvermittler enthält, der eine Haftung auf dem Stromkollektor garantiert, knickfest ist und elektrische Leitfähigkeiten $>10^{+1}$ S/cm aufweist und beim Zyklisieren der betriebenen Batterie keine Ablösungen zeigt.
5. Anspruch entsprechend Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromkollektoren elektrisch leitfähige Materialien auf Basis von Metallen, elektrisch leitfähigen Polymeren und/oder Kunststoffen und/oder Kohlenstoffen sind und in Form von Folien, Geweben, Netzen, Vliesen und/oder Fasern vorliegen.
6. Anspruch entsprechend Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgetragenen Elektrodenmassen 2-25 Gew.-%, vorzugsweise 3,5-15 Gew.-% Haftvermittler auf Basis von Polyisobuten und/oder Isopren Copolymerisat (Butylkautschuk) enthalten. Die Molmassen der Homo- bzw. Copolymeren betragen 20 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 50 000 bis 300 000.
7. Anspruch entsprechend Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittler mit der jeweiligen Elektrodenmasse vermischt werden, wobei das Leitsalz und das Lösungsmittel mit eingemischt werden.
8. Anspruch entsprechend Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalze Li-Salze wie LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , Li-fluorsulfonat 0,5-2,5 molar in aprotischen Lösungsmitteln wie HMPT, NMP, Ether, Laktone und/oder Alkylcarbonaten in Mengen von 15-30 Gew.-% bezogen auf die aktive Elektrodenmasse + Haftvermittler eingesetzt werden.
9. Ansprüche entsprechend Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Elektrodenmasse für die Kathode, Co-, Ni, oder Mn oxide und/oder Molybdate, Titanate, Ferrate, Wolframate, Chromate für sich oder in Abmischung sind, wobei die Oxide in der Li-interkalierten Form vorliegen – und für die Anode Graphite, Ruße, Fasern, jeweils auch in der Li-interkalationsfähigen Form vorliegen.
10. Anspruch entsprechend Anspruch 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Elektrodenmassen (jeweils für Kathode bzw. Anode) mit dem Haftvermittler sowie der Leitsalzlösung (entspr. Anspruch 8) vermischt werden und auf die Stromkollektoren aufgebracht werden, vorzugsweise durch Pressen, Walzen, Extrudieren, Sprühen.
11. Anspruch entsprechend Anspruch 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß den aktiven Elektrodenmassen (entsprechend Anspruch 10) noch leitfähiges Material, vorzugsweise Graphit und/oder Leitfähigkeitsruß zugesetzt werden, um die erfindungsgemäßen elektrischen Leitfähigkeiten für die einsatzfertigen Elektroden $>10^{+1}$ S/cm zu erreichen.
12. Anspruch entsprechend Anspruch 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Haftvermittlern niedermolekulare bis hochmolekulare Hilfsstoffe mit Molmassen von 5000 bis 1 000 000 in Mengen von 0,1 bis 100% bezogen auf den Haftvermittler eingesetzt werden. Die Hilfsstoffe sind Polymere auf Basis von Olefin und/oder Polymere mit Carbonat-, Laktone-, und/oder Laktoneinheiten bei denen keine Protonenaktivität vorliegt.
13. Anspruch entsprechend Anspruch 1, 2, 6, 8 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die oben beschriebenen Materialien auch als Polymer-Gel-Elektrolyt, d. h. Haftmittler + Leitsalzlösung – gegebenenfalls mit vernetzten oder vernetzenden Polymeren als weiteren Zusatz für Li-Polymer-Batterien verwendet werden.